

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-22822

(P2003-22822A)

(43)公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 8/02
C 01 G 25/02
H 01 B 1/06
1/08
H 01 M 8/12

識別記号

F I
H 01 M 8/02
C 01 G 25/02
H 01 B 1/06
1/08
H 01 M 8/12

テ-マ-ト(参考)

K 4 G 0 4 8
5 G 3 0 1
A 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全10頁)

(21)出願番号

特願2001-208337(P2001-208337)

(22)出願日

平成13年7月9日 (2001.7.9)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(71)出願人 000221834

東邦瓦斯株式会社

愛知県名古屋市熱田区桜田町19番18号

(72)発明者 秦 和男

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(74)代理人 100067828

弁理士 小谷 悅司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】スカンジア安定化ジルコニア電解質

(57)【要約】

【課題】スカンジア安定化ジルコニア電解質の高温長時間使用時における酸素イオン導電率の経時変化を少なくし、安定して高い導電性を持続し、特に2000時間までの初期導電率の劣化程度を低減すると共に、優れた高温強度と強度持続性を有する燃料電池用のスカンジア安定化ジルコニア電解質を提供すること。

【解決手段】スカンジア安定化ジルコニア電解質において、2A族、3A族、4A族、5A族、7A族、8族、3B族および4B族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む複合酸化物の少なくとも1種を、スカンジア安定化ジルコニアに対し0.01~5質量%含む、固体酸化物型燃料電池用スカンジア安定化ジルコニア電解質である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】スカンジア安定化ジルコニアにおいて、更に2A族、3A族、4A族、5A族、7A族、8族、3B族および4B族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む複合酸化物の少なくとも1種を、スカンジア安定化ジルコニアに対し0.01～5質量%含有することを特徴とする固体酸化物型燃料電池用スカンジア安定化ジルコニア電解質。

【請求項2】前記複合酸化物が、アルミニウムおよび/またはチタニウム元素を含むものである請求項1に記載のスカンジア安定化ジルコニア電解質。

【請求項3】前記スカンジア安定化ジルコニアが、3～15モル%のスカンジアで安定化されると共に、前記複合酸化物としてLa₂Al₁O₃、MgAl₂O₄およびAl₂TiO₅よりなる群から選択される少なくとも1種の複合酸化物を含有するものである請求項2に記載のスカンジア安定化ジルコニア電解質。

【請求項4】酸化ケイ素および/またはアルカリ金属酸化物の含有量が、それぞれ0.1質量%以下である請求項1～3のいずれかに記載のスカンジア安定化ジルコニア電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスカンジア安定化ジルコニア電解質に関し、特に安定して優れた酸素イオン導電性を示すと共に、ハンドリングに十分な機械的強度を有し、燃料電池用の固体電解質膜用として優れた性能を有するスカンジア安定化ジルコニア電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体酸化物型燃料電池の電解質として、立方晶のジルコニア系セラミックスや正方晶のジルコニア系セラミックスが広く検討されており、該セラミックスの結晶構造を安定化するための安定化剤としては、イットリアが一般的に使用されている。

【0003】しかしジルコニア系セラミックスの酸素イオン導電性は、添加する金属イオンの半径や固溶量によって異なり、イットリアを固溶させたジルコニアよりもスカンジアを固溶させたジルコニアの方が高い導電性を有する可能性が示されている。また、固体酸化物型燃料電池発電システムを実用化していくには、他の発電システム等に比肩し得る経済性と優れた発電性能に加えて、少なくとも40,000時間程度以上の高温耐久性が要求される。

【0004】そこで、燃料電池の固体電解質膜としてイットリア安定化ジルコニア(YSZ)よりも低コストで優れた発電性能を実現すべく、種々研究が進められており、イットリア安定化ジルコニアよりも高い酸素イオン導電性のスカンジア安定化ジルコニアセラミックスが注目されている。

【0005】例えば、スカンジア安定化ジルコニア(S_cSZ)にアルミナを添加した三元系金属酸化物からなるセラミックス製の酸素イオン導電体が知られている。そしてこのセラミックスは、副ドーパントとして特定比率のアルミナを添加し結晶構造を安定化したもので、室温と高温の作動温度との間で構造変態を起こすことがなく、イットリア安定化ジルコニアよりも高いイオン導電性を有しており、燃料電池用の固体電解質としても実用可能な酸素イオン導電体となり得ると考えられる。

【0006】また、スカンジア安定化ジルコニア(S_cSZ)に、原子価が2価または3価で安定な副ドーパントであるM₂O₃(Mは金属元素を示す)を添加した三元系金属酸化物からなる酸素イオン導電体も知られている。

【0007】この副ドーパントは、上記金属MがIn, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Baの中から選ばれる1種であり、これらが添加されることによって、S_cとほぼ同等のイオン導電性を有し、なおかつ結晶構造は立方晶で安定化されているため高温での結晶変態が現れず、高イオン導電性で且つ熱サイクルを受けたときの強度持続性にも優れたものである。

【0008】しかし上記いずれの公報にも、発電特性を長期的に持続させる上で重要な要件の1つである酸素イオン導電性の経時変化については記載されていない。

【0009】一方、「Solid State Ionics」の72巻、271～275頁(1994年)、79巻、137～142頁(1995年)、132巻、235～239頁(2000年)には、スカンジア量を2.9～12モル%の範囲で変化させたスカンジア安定化ジルコニア(2.9～12S_cSZ)や、20質量%のアルミナを添加した8～11モル%スカンジア安定化ジルコニア(8～11S_cSZ20A)について、導電性の経時変化を検討した例が示されている。その中で、結晶構造が菱面体である11～12S_cSZや11S_cSZ20Aは、1000℃で4000～6000時間といった長時間曝露でも殆ど経時変化を起こさない。

【0010】しかし立方晶構造である8S_cSZは、1000℃で1300時間の曝露で導電率が0.32S/cmから0.14S/cmに低下することが報告されている。また、正方晶構造である2.9S_cSZは1000℃で1000時間の曝露で導電率が0.09S/cmから0.063S/cmに低下することが報告されている。即ちこれらは、1000～1300時間の曝露で導電率が30～60%大きく低下することになる。

【0011】燃料電池発電システムに用いる固体電解質としては、高い酸素イオン導電性を有すると共に、たとえば40,000時間以上といった長時間レベルまでその高い酸素イオン導電性を安定に維持することが重要であり、上記導電性の低下率を可及的に小さく抑え、高レ

ベルの電気特性を長時間持続せしめ得る様な改質が望まれる。

【0012】また、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）における平成13年度からの「固体酸化物形燃料電池の研究開発」に関する開発目標として、熱自立モジュールの目標性能が「初期特性評価と同等条件で3000時間程度の発電を行なったときの電圧低下率が“0.25%/1000時間”以下」と計画されている（平成12年度「高温形燃料電池発電技術」研究開発成果報告会講演要旨集、NEDO、燃料・貯蔵技術開発室、平成13年2月27日）ことからも、固体電解質として酸素イオン導電率の経時劣化が電圧低下率に大きく影響しない様なスカンジア安定化ジルコニア電解質が求められている。

【0013】即ち、燃料電池システムに用いられるスカンジア安定化ジルコニア中に配合する酸化物については、その種類などを含めて更に検討の余地があり、また、得られる燃料電池用スカンジア安定化ジルコニアの結晶構造や強度、更には、これを用いた燃料電池用スカンジア安定化ジルコニア電解質の導電性の経時変化などについても、同様に検討の余地が残されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事情に着目してなされたもので、その目的は、上記NEDOの目標性能にも適合し得る様、スカンジア安定化ジルコニア電解質の高温長時間使用時における酸素イオン導電率の経時変化を少なくし、安定して高い導電性を持続し、特に2000時間までの初期導電率の劣化程度を低減すると共に、優れた高温強度と強度持続性を有するスカンジア安定化ジルコニア電解質を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の様な課題の下で、スカンジア安定化ジルコニアに配合する酸化物の種類と、得られる配合物である燃料電池用のスカンジア安定化ジルコニア電解質の結晶構造と導電性の経時変化に主眼を置いて検討を進めた結果、これら両特性を満たす燃料電池用スカンジア電解質を得ることに成功した。

【0016】即ち、上記課題を解決することのできた本発明に係る燃料電池用のスカンジア安定化ジルコニア電解質とは、スカンジアで安定化されると共に、更に、2A族、3A族、4A族、5A族、7A族、8族、3B族および4B族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む複合酸化物の少なくとも1種を、スカンジア安定化ジルコニアに対し0.01~5質量%含有するところに要旨を有している。

【0017】上記複合酸化物としては、中でもアルミニウムおよび/またはチタニウム元素を含むものが好ましく、具体的には、3~15モル%のスカンジアで安定化

されると共に、アルミニウム元素またはチタニウム元素を含むペロブスカイト型、スピネル型などの結晶構造を有するMgAl₂O₄、CaAl₂O₄、SrAl₂O₄、BaAl₂O₄、VAlO₄、NbAlO₄、TaAlO₄、MnTiO₄、YAlO₃、LaAlO₃、PrAlO₃、NdAlO₃、MgTiO₃、CaTiO₃、SrTiO₃、BaTiO₃、Al₂TiO₅、Al₂MnO₅、V₂TiO₇、Nb₂TiO₇、Ta₂TiO₇等から選択される少なくとも1種を、スカンジア安定化ジルコニアに対し0.01~5質量%含有するものが好ましい。

【0018】中でも、3~15モル%のスカンジアで安定化されると共に、アルミニウム元素を含むペロブスカイト型、スピネル型などの結晶構造を有するMgAl₂O₄、LaAlO₃、Al₂TiO₅よりなる群から選択される少なくとも1種を、スカンジア安定化ジルコニアに対して0.01~5質量%含有するものは、とりわけ好ましいものとして推奨される。

【0019】

【発明の実施の形態】前述した様な課題の下で本発明者らは、スカンジアで安定化されたジルコニア電解質を対象とし、該電解質の導電率の経時変化を少なくしてより耐久性に優れた電解質を得るべく、様々な角度から研究を進めてきた。

【0020】その結果、導電率の経時変化は結晶構造の変化とグレイン粒子径の安定性に大きく影響され、スカンジア安定化ジルコニアにある特定の複合酸化物を特定量含有させれば、初期導電率を若干低下させるだけで、その後の導電率の経時変化を小さく抑え得ることを見出し、上記本発明に想到したものである。

【0021】また上記特定の複合酸化物は、スカンジア安定化ジルコニアセラミックスに対し分散強化剤としても作用し、結果として優れた高温強度と強度持続性を与えることも見出した。

【0022】まず本発明では、スカンジアで安定化されたジルコニアを対象とするもので、一般的なスカンジアの添加量は3モル%以上、15モル%以下である。即ちスカンジアの含有量が3モル%未満では、セラミックスの結晶構造に单斜晶の割合が多くなり、ジルコニアの安定化が不十分となって満足のいく強度が得られ難くなる。一方、スカンジアによる安定化効果は約15モル%で飽和し、高価なスカンジアをそれ以上に含有させることは、経済的不利益を被るだけである。

【0023】高温耐久強度と常温でのハンドリング強度を高める上では、正方晶系を主体とする結晶構造を有するものであることが好ましく、そのためのより好ましいスカンジアの量は3.5モル%以上で、より好ましい上限は9モル%以下、更に好ましくは6モル%以下である。

【0024】また本発明の燃料電池用スカンジア安定化ジルコニア電解質においては、機械的強度と共に導電率

の経時変化を抑えるため、2A族、3A族、4A族、5A族、7A族、8族、3B族および4B族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む複合酸化物の少なくとも1種を、スカンジア安定化ジルコニアに対し0.01～5質量%含有させることが必要となる。

【0025】ここで、2A族、3A族、4A族、5A族、7A族、8族、3B族および4B族元素とは、例えば、理化学辞典、第5版（岩波書店：1998年4月24日発行）に記載されている元素の周期表（短周期型）に示されている族のことであり、具体的には、2A族元素としてMg, Ca, Sr, Baなど；3A族元素としてY, La, Ce, Pr, Ndなど；4A族元素としてTi, Zr, Hfなど；5A族元素としてV, Nb, Taなど；7A族元素としてMnなど；8族元素としてFe, Co, Niなど；3B族元素としてAl, Ga, Inなど；4B族元素であるGe, Snなどが例示される。

【0026】また上記複合酸化物とは、それぞれ単独の酸化物の結晶構造とは異なる新たな結晶構造を有する、酸素元素を除く2成分以上の元素からなる酸化物を意味する。

【0027】上記元素を含む複合酸化物のより具体的な例としては、アルミニウム元素またはチタニウム元素を含むペロブスカイト型、スピネル型などの結晶構造を有する $MgAl_2O_4$ 、 $CaAl_2O_4$ 、 $SrAl_2O_4$ 、 $BaAl_2O_4$ 、 VAl_2O_4 、 $NbAl_2O_4$ 、 $TaAl_2O_4$ 、 $MnTi_2O_4$ 、 YAl_2O_3 、 $LaAl_2O_3$ 、 $PrAl_2O_3$ 、 $NdAl_2O_3$ 、 $MgTi_2O_3$ 、 $CaTi_2O_3$ 、 $SrTi_2O_3$ 、 $BaTi_2O_3$ 、 $Al_2Ti_5O_10$ 、 $Al_2Mn_5O_10$ 、 $V_2Ti_2O_7$ 、 $Nb_2Ti_2O_7$ 、 $Ta_2Ti_2O_7$ 、 $Y_2Ti_2O_7$ 、 $Sm_2Ti_2O_7$ 、 $Gd_2Ti_2O_7$ ）や、コージェライト（ $Mg_2Al_4Si_5O_18$ ）、フォルステライト（ Mg_2SiO_4 ）、ステアタイト（ $Mg_3Si_4O_10$ ）、ジルコン（ $ZrSiO_4$ ）、 $LaGaO_3$ 、 $CaCeO_3$ 、 $BaCeO_3$ 等が挙げられる。

【0028】上記複合酸化物の中でも、固体電解質用スカンジア安定化ジルコニアの導電率の初期劣化傾向を抑えると共に、焼結性を高めてその結晶構造を安定化させる上で特に好ましいのは、Alを含むペロブスカイト型やスピネル型などの結晶構造を有する複合酸化物、例えば $LaAl_2O_4$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $Al_2Ti_5O_10$ から選択される少なくとも1種の複合酸化物を含むものが好ましい。

【0029】上記複合酸化物の効果を有效地に発揮させるには、スカンジアで安定化されたジルコニアの総量、具体的には、ジルコニア分とスカンジア分の合計量に対し、0.01質量%以上、5質量%以下の範囲で含有させるのがよく、より好ましくは0.1質量%以上、3質量%以下、更に好ましくは0.3質量%以上、2質量%以下の範囲である。

【0030】上記複合酸化物の含有量が0.01質量%を下回る場合は、前述した作用効果が有效地に発揮されず、逆に5質量%を上回る場合は、初期導電率を低下させる原因になるので好ましくない。

【0031】更に本発明においては、不純物として混入してくる恐れのある酸化ケイ素、および/またはNa, K, Rb, Csの如きアルカリ金属の酸化物の含有量を極力少なく抑えることが望ましく、好ましくはそれも0.1質量%以下、より好ましくは0.05質量%以下に抑えるのがよい。

【0032】上記酸化ケイ素やアルカリ金属酸化物類は、ジルコニアや前記複合酸化物に比べると低融点の溶融型酸化物であり、高温に長時間曝されるとスカンジア安定化ジルコニア中の粒界付近に偏析して導電率を低下させる恐れがあるからである。

【0033】従って本発明の燃料電池用スカンジア安定化ジルコニア電解質中には、酸化ケイ素および/またはアルカリ金属酸化物が実質的に含まれていないことが望ましいが、それもジルコニア原料粉末中に不可避的に混入してくる成分であり、より好ましくは酸化ケイ素の含有量は0.03質量%以下、アルカリ金属酸化物の合計含有量は0.01質量%以下に抑えることが望ましい。

【0034】ここでアルカリ金属酸化物の合計量とは、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O としたときの各酸化物の合計量を言う。

【0035】本発明でいう導電率とは、固体酸化物型燃料電池用の電解質膜として用いられるセラミックから、導電率測定用サンプルとしてダイヤモンドカッターで一部切り出されたテストピースを使用し、直流4端子法で測定した値をいい、最初から導電率測定用サンプルとして作製されたテストピースを用いた値ではない。尚、この測定に用いたテストピースの大きさは、長さ50mm、幅5mmで厚さ0.01～0.5mmとした。

【0036】次に、本発明の燃料電池用スカンジア安定化ジルコニア電解質においては、その結晶構造が立方晶を主体とするものである場合、そのグレイン粒子径で平均径が1μm以上、3μm以下、最大径が4μm以上、8μm以下で、その変動係数が35%以下であることが、導電率の経時変化を抑えると共に高レベルの強度を確保する上で好ましい。

【0037】また、その結晶構造が正方晶を主体とするものでは、そのグレイン粒子径で平均径が0.1μm以上、0.5μm以下、最大径が0.5μm以上、1.0μm以下で、その変動係数が30%以下であることが、導電率の経時変化を抑えると共に高温強度耐久性を確保する上で好ましい。

【0038】グレイン粒子径の変動係数が、立方晶の場合で35%を上回り、あるいは正方晶の場合で30%を上回るものでは、導電率の経時変化が大きくなると共に、ワイブル係数が1.0以下に低下する傾向が生じてく

る。なおワイブル係数とは、強度バラツキの度合いを反映する材料定数とみなされ、燃料電池用の固体電解質として使用するには、ワイブル係数で10以上、より好ましくは12以上、更に好ましくは15以上とすることによって、素材としての信頼性が高められ、発電システムの設計も容易となる。一方この値が10以下のものは、強度バラツキが大きくて材料としての信頼性を欠き、実用にそぐわなくなる。

【0039】ここで、上記スカンジア安定化ジルコニアセラミックスのグレイン粒子径は、その表面を走査型電子顕微鏡で写真撮影し(10,000~20,000倍)、写真視野内の全グレイン粒子の大きさをノギスで測定した値を元に、個々のデータを集計して求めた平均径、最大径および変動係数をいう。なお、グレイン粒子径をノギスで測定する際に、写真視野の端縁に位置するグレイン粒子で粒子全体が現れていないものは測定対象から外し、また、縦・横方向の寸法の異なるグレイン粒子については、その長径と短径の平均値をその粒子径とした。

【0040】また本発明で言う強度とは、JIS R 1601の規定に準拠し、導電率測定用のテストピースと同様にして作製したテストピースを用いて測定した3点曲げ強度を言い、高温耐久性とは、950°Cで1000時間以上保持した後に測定した高温強度の経時変化の小さいものを言う。

【0041】この様に本発明の燃料電池用スカンジア安定化ジルコニア電解質は、添加物として2A族、3A族、4A族、5A族、7A族、8族、3B族および4B族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む複合酸化物の少なくとも1種を、スカンジア安定化ジルコニアに対し0.01~5質量%添加することで、スカンジア安定化ジルコニア電解質の導電率の経時変化が抑えられると共に、耐久性や常温強度、高温耐久性において一層優れたものとなるので、固体酸化物型燃料電池の固体電解質として極めて有用なものとなる。

【0042】中でも、前記複合酸化物としてLaAlO₃、MgAl₂O₄、Al₂TiO₅よりなる群から選ばれる少なくとも1種を使用した本発明の燃料電池用スカンジア安定化ジルコニア電解質は、それらの複合酸化物が含まれていないものに比べて初期導電率の低下率が非常に小さく、導電率の経時安定性にも優れているので、例えば0.01~0.5mm程度の薄膜シート状とすることにより、燃料電池の固体電解質膜用として極めて優れた性能を発揮する。

【0043】こうした優れた特性を有する本発明に係る燃料電池用スカンジア安定化ジルコニア電解質の原料となる粉末は、市販のスカンジア安定化ジルコニア粉末に前記特定元素の複合酸化物粉末をそのまま添加混合して原料粉末としてもよいし、アルコキシドや硝酸塩、炭酸塩などの水溶液等の形で市販ジルコニア粉末に添加し、

必要によっては更に他の添加物などと共に配合し、加水分解・濾過・洗浄・仮焼・混合粉碎などの処理を施して原料粉末としてもよい。

【0044】この原料粉末の粉体としての好ましい粒度分布は、平均粒子径が0.3~3μm、好ましくは0.5~1.5μmで、比表面積は3~30m²/g、好ましくは5~15m²/gである。

【0045】特に、混合粉碎後さらに噴霧乾燥してから造粒し、1.0~10.0μm程度の顆粒状とした原料粉末は、その後に成形・焼成したセラミックスとしての密度を理論密度の95%以上、好ましくは97%以上、更に好ましくは98%以上にまで高めるのに好適である。

【0046】噴霧乾燥する場合は、上記粉碎混合したジルコニア粉末をそのままスプレードライ等により噴霧乾燥してもよいが、噴霧乾燥する際にバインダー成分

(A)を添加し、それを噴霧乾燥してバインダーを含む顆粒状としたものを原料粉末として使用すれば、成形性や焼結性を更に高めることができるので好ましい。

【0047】ここで用いられるバインダー(A)の種類に格段の制限はないが、水溶性のものが好ましく、従来から知られた有機質もしくは無機質のバインダーを適宜選択して使用できる。上記バインダー(A)のうち、有機質バインダーの具体例としては、例えはエチレン系共重合体、スチレン系共重合体、アクリレート系及びメタクリレート系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、マレイイン酸系共重合体、ビニルブチラール系樹脂、ビニルアセタール系樹脂、ビニルホルマール系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ワックス類、エチルセルロース等のセルロース類が例示され、また、無機質バインダーの具体例としては、ジルコニアゾル、チタニアゾル等が単独で若しくは2種以上を混合して使用できる。これらのバインダーは、単独で使用し得る他、必要により2種以上を混合して使用することも勿論可能である。

【0048】該バインダー(A)の好ましい配合量は、スカンジア安定化ジルコニア粉末と前記添加複合酸化物との合計量100質量部に対し、バインダーの固形分換算で0.5質量部以上、10質量部以下、より好ましくは1質量部以上、5質量部以下である。この様にして調製されたジルコニア粉末を含む顆粒状の原料粉末は、プレス成形用原料として好適に使用できる。

【0049】本発明に係る燃料電池用スカンジア安定化ジルコニア電解質の製法は特に制限されず、上記の様にして調製したスカンジア安定化ジルコニア粉末を使用し、金型やラバーを用いたプレス成形法、押出成形法、ドクターブレードによるシート成形法、支持基体へのスラリーコート法や蒸着法等によって成膜し、焼成する方法が採用される。

【0050】特に1.0~2.00μmの薄膜シート状物を製造するには、ドクターブレード法によるシート成形が好適であり、前述した特定の複合酸化物が配合されたス

カンジア安定化ジルコニア原料粉末とバインダー（B）および分散媒からなるスラリーをキャリアフィルム上に敷き延べてシート状に成形し、これを乾燥し分散媒を揮発させることによってグリーンシートを得、これを切断、パンチング等により適当な寸法に揃えてから焼成すればよい。

【0051】焼成は、上記の様な方法で成形したグリーンシートあるいはスラリーコート体を棚板や多孔質セッター上に載置し、1300～1600℃、好ましくは1350～1500℃程度、最も一般的には1400～1450℃で1～5時間程度加熱することによって行なわれる。

【0052】シート状の該ジルコニアセラミックスは、高度の熱的、機械的、電気的、化学的特性を有しております、燃料電池の固体電解質膜用として実用化する場合は、要求強度を満たしつつ通電ロスを可及的に抑えるため、シート厚さを0.01mm以上、より好ましくは0.02mm以上で、0.6mm以下、より好ましくは0.3mm以下、更に好ましくは0.2mm以下するのが良い。

【0053】大きさは特に制限されないが、実用規模で十分な発電容量の燃料電池システムを得るには、50cm²以上、好ましくは100cm²以上の寸法とすることが望ましい。

【0054】またシートの形状は、正方形や長方形、円盤状、もしくは中央部に穴が形成されたドーナツ状が一般的であるが、これらに限定される理由はなく、他の任意の多角形状や穴明き多角形状など、どの様な形状であっても構わない。また、シート形状以外にも、円筒状や一方が封じられた円筒状、ハニカム状、コルゲート状、ディンプル状の如き3次元形状のものであっても有効に使用できる。

【0055】上記スラリーに配合されるバインダー（B）の種類にも格別の制限はなく、従来から知られた有機質もしくは無機質のバインダーを適宜選択して使用することができる。有機質バインダーとしては、例えはエチレン系共重合体、ステレン系共重合体、アクリレート系及びメタクリレート系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、マレイン酸系共重合体、ビニルブチラール系樹脂、ビニルアセタール系樹脂、ビニルホルマール系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ワックス類、エチルセルロース等のセルロース類等が例示される。

【0056】これらの中でも未焼成ジルコニア系成形体を得る際の成形性や強度、焼成時の熱分解性等の点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の炭素数10以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イ

ソブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の炭素数20以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレート類；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルアクリレートまたはアミノアルキルメタクリレート類；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、モノイソブロピルマレートの如きマレイン酸半エステル等のカルボキシル基含有モノマー；などの少なくとも1種を重合または共重合させることによって得られる、数平均分子量が20,000～200,000、より好ましくは50,000～100,000の（メタ）アクリレート系共重合体が好ましいものとして推奨される。

【0057】これらの有機質バインダーは、単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組み合わせて使用することができる。特に好ましいのはイソブチルメタクリレートおよび／または2-エチルヘキシルメタクリレートを60質量%以上含むモノマーの重合体である。

【0058】また無機質バインダーとしては、ジルコニアゾル、シリカゾル、チタニアゾル等が単独で若しくは2種以上組み合わせて使用できる。

【0059】ジルコニア系原料粉末とバインダーの使用比率は、前者100質量部に対して後者5～30質量部、より好ましくは10～20質量部の範囲が好適であり、バインダーの使用量が不足する場合は、成形体の強度や柔軟性が不十分となり、逆に多過ぎると、スラリーの粘度調節が困難になるばかりでなく、焼成時のバインダー成分の分解放出が多く且つ激しくなって均質な焼結体が得られ難くなる。

【0060】この様にして得られるジルコニア粉末を含むスラリーは、ドクターブレード法によって好適にシート成形することができる。

【0061】また未焼成ジルコニア成形体の製造に使用される溶媒としては、水；メタノール、エタノール、2-ブロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサン等のアルコール類；アセトン、2-ブタノン等のケトン類；ベンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類等が適宜選択して使用される。これらの溶媒も単独で使用し得る他、2種以上を適宜混合して使用することができる。これら溶媒の使用量は、グリーンシート成形時におけるスラリーの粘度を加味して適当に調節すればよいが、好ましくはスラリー粘度が

1~10Pa·s、より好ましくは2~5Pa·sの範囲となる様に調整するのがよい。

【0062】上記スラリーの調製に当たっては、ジルコニア系原料粉末の解膠や分散を促進するため、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム等の高分子電解質、クエン酸、酒石酸等の有機酸、イソブチレンまたはステレンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩あるいはアミン塩、ブタジエンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩等の分散剤；未焼成形体（グリーンシート）に柔軟性を付与するためのフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、プロピレングリコール等のグリコール類やグリコールエーテル類などの可塑剤；更には界面活性剤や消泡剤などを必要に応じて添加することができる。

【0063】上記原料配合からなるスラリーを前述の様な方法で成形し、乾燥してジルコニア系グリーン体を得た後、これを加熱焼成することによって本発明のスカンジア安定化ジルコニア電解質を得る。

【0064】この焼成工程では、反りやうねり等の変形を生じることなく平坦度の高い薄肉シート状の焼結体を得るための手段として、該グリーンシート以上の面積を有し、JIS K7125（1987）で規定されている「プラスチックフィルムおよびシートの摩擦係数試験方法」に準拠して測定される静摩擦係数が1.5以下で、通気性が0.0005m/s·kPa以上である多孔質シートの間に、前記グリーンシートを、その周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記多孔質シートを前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せてから焼成を行なうことが望ましい。

【0065】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0066】実施例1

4.5モル%スカンジア部分安定化ジルコニア粉末（第一稀元素化学社製：商品名「4.5ScSZ」）100質量部に、比表面積が17m²/gで平均粒子径が0.35μmのアルミニウムマグネシウムスピネル（岩谷化学工業社製：商品名「SP-12」）0.5質量部を添加し、この混合粉末（A）100質量部に対し、水70質量部と、エチルアクリレートを主成分とする水溶性アクリレート共重合体からなるバインダーを固形分換算で5質量部加え、ボールミルで20時間分散混合した後、得られたスラリーをスプレードライ法により噴霧乾燥することにより、バインダー添加0.5質量%MgAl₂O₄分散4.5モル%スカンジア部分安定化ジルコニア

粉末（B）を得た。該粉末のシリカ含量は0.003質量%、酸化ナトリウム含量は0.001質量%であった。

【0067】得られたジルコニア粉末（B）を用いて、ラバープレス法により1000kg/cm²の圧力で板状に成形した後、1430℃で3時間焼成し、1辺が約50mmの正方形で、厚さが0.5mmのMgAl₂O₄を0.5質量含有する4.5モル%スカンジア部分安定化ジルコニアシート（I）を得た。このシート焼結体の密度は理論密度の98.5%であった。

【0068】また、上記で得た混合粉末（A）100質量部を、メタクリル酸エステル共重合体からなるバインダー（分子量：30,000、ガラス転移温度：-8℃）を固形分換算で14質量部、可塑剤としてジブチルフタレート2質量部、分散媒としてトルエン/イソプロピルアルコール（質量比：3/2）の混合溶剤50質量部と共に、直径5mmのジルコニアボールが装入されたナイロンポットに入れ、臨界速度の70%の約60rpmで40時間混練してスラリーを調製した。

【0069】このスラリーの一部を採取し、トルエン/イソプロピルアルコール（質量比：3/2）の混合溶剤で希釈して、島津製作所製のレーザー回折式粒度分布測定装置「SALD-1000」を用いて、スラリー中の固形成分の粒度分布を測定したところ、平均粒子径（50体積%径）は0.54μm、90体積%径は1.71μm、限界粒子径（100体積%径）は4.06μmであった。

【0070】このスラリーを濃縮脱泡してから粘度を3Pa·s（23℃）に調整し、最後に200メッシュのフィルターに通してから、ドクターブレード法によりポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に塗り、厚さ約0.13mmのグリーンシートを得た。このグリーンシートを1辺が約125mmの正方形に切断し、その上下をウネリ最大高さが10μmの99.5%アルミナ多孔質板で挟んで脱脂した後、1400℃で3時間焼成し、1辺が約100mmの正方形で、厚さが0.1mmのMgAl₂O₄を0.5質量%含む燃料電池用の4.5モル%スカンジア部分安定化ジルコニアシート（II）を得た。

【0071】上記ジルコニアシート（I）と（II）を、ダイヤモンドカッターで幅5mm、長さ50mmの短冊状に切断して導電率測定用と3点曲げ強度測定用のテストピースとし、これを950℃および750℃に保持した電気炉中に500時間、1000時間、2000時間および3000時間曝した後、導電率と3点曲げ強度を測定した。

【0072】導電率の測定は、上記温度に曝されたテストピースに直径0.2mmの白金線を1cm間隔で4カ所巻付け、白金ペーストを塗ってから100℃で乾燥・固定して電流・電圧端子とし、白金線がテストピースに

密着する様に白金線を巻いたテストピースの両端をアルミナ板で挟み、上から約500gの加重をかけた状態で、外側の2端子に0.1mAの一定電流を流し、内側の2端子の電圧をデジタルマルチメーター（アドバンテスト社製：商品名「TR6845型」）を用いて、直流4端子法により測定した。

【0073】導電率の耐久安定性は、初期の導電率と所定時間後の導電率の経時変化を測定し、その比から下記式。

導電率の劣化率 = { (初期導電率 - 所定時間保持後の導電率) / 初期導電率 } × 100 (%)
によって求めた。

【0074】曲げ強度の測定は、JIS R1601に準拠し、高温に曝されたテストピースを室温で測定し、初期の曲げ強度と所定時間後の曲げ強度との比から下記式

強度劣化率 = { (初期強度 - 所定時間保持後の強度) / 初期強度 } × 100 (%)
によって求めた。

【0075】更に、得られた燃料電池用のジルコニアシート(I)と(II)の組成をICP発光分析法によって測定し、表1に示す結果を得た。

【0076】実施例2

硝酸ランタン塩の水溶液と硝酸アルミニウム塩の水溶液を、La/A1比で1.02となる様に混合し、アンモニア水で共沈させて水酸化物を得、これを乾燥してから800℃で仮焼し、次いで粉碎して再度1200℃で焼成することにより、ランタンアルミニネート粉末を得た。該粉末の比表面積は1.2m²/gであった。

【0077】4.0モル%スカンジア部分安定化ジルコニア粉末（第一稀元素社製：商品名「4ScSZ」）100質量部に、上記で得たランタンアルミニネート粉末を1.0質量部、水60質量部および、前記実施例1で用いたのと同じバインダー（日本触媒社製：商品名「AT-502」）1質量部を加え、ボールミルで20時間分散混合した後、スプレードライで噴霧乾燥することにより、本発明に係る燃料電池用のバインダー添加LaA1O₃分散4.0モル%スカンジア部分安定化ジルコニア粉末(C)を得た。該粉末のシリカ含量は0.002質量%、酸化ナトリウム含量は0.001質量%であった。

【0078】この粉末(C)を用いて、前記実施例1と

同様にしてラバープレスにより板状にしてから焼成し、1辺が約50mmの正方形で厚さが0.5mmのLaA1O₃を1.0質量%含有する燃料電池用の4.0モル%スカンジア部分安定化ジルコニアシート(III)を得た。このシート焼成体の密度は、理論密度の97.6%であった。

【0079】このシートを用いて、前記実施例1と同様にテストピースを作成し、導電率と3点曲げ強度の耐久安定性を求め、表1に示す結果を得た。

【0080】実施例3

スカンジアで安定化されていないジルコニア粉末（住友大阪セメント社製：商品名「OZC-0」）に対し、酸化スカンジウム粉末（三津和化学社製：試薬99.9%）を8モル%になる様に添加して混合し、該混合粉末100質量部に対して、更にチタン酸アルミニウム粉末を1.5質量%添加して合計2Kgの粉末を得、この粉末を純水3Kgと共に0.5mm系のジルコニアボールの入ったビーズミル（コトブキ技研工業社製：商品名「アベックスマイルAM-1」）に入れ、ローター先端周速度が7m/秒で1時間湿式粉碎した。

【0081】得られたスラリーをロータリーエバーポーラーに入れ、更に等量のオクチルアルコールを入れて、加熱減圧しながら水を流出させてオクチルアルコール置換スラリーを得た。このスラリーを更に加熱減圧してオクチルアルコールを流出させた後、減圧乾燥することにより、本発明に係る燃料電池用のAl₂TiO₅1.5質量%分散8.0モル%スカンジア安定化ジルコニア粉末(D)を得た。該粉末のシリカ含量は0.002質量%、酸化ナトリウム含量は0.001質量%であった。

【0082】この粉末を用いて、125Kg/cm²の圧力で前記実施例1と同様にラバープレスによって板状に成形してから1450℃で焼成し、1辺が約50mmの正方形で、厚さ0.5mmの燃料電池用Al₂TiO₅1.5質量%含有8.0モル%スカンジア安定化ジルコニアシート(IV)を得た。このシート焼成体の密度は、理論密度の97.0%であった。

【0083】このシートを用いて、前記実施例1と同様にしてテストピースを作成し、導電率と3点曲げ強度の耐久安定性を求め、表1に示す結果を得た。

【0084】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
スカンジウム含量(モル%)	4.5	4.5	4.0
添加酸化物	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	LaAl ₂ O ₃
添加量(mass%)	0.5	0.5	1.0
シート番号	I	II	III
組成(mass%)			
酸化マグネシウム	0.136	0.136	0
酸化ランタン	0	0	0.769
酸化アルミニウム	0.344	0.344	0.24
酸化チタン	0.001	0.001	0.001
酸化ケイ素	0.003	0.003	0.002
酸化ナトリウム	0.001	0.001	0.001
シート密度(対理論密度)	98.3	97.2	97.6
イオン導電率			
保持温度(°C)	950	750	950
初期導電率(S/cm)	0.084	0.055	0.081
劣化率(%)			
500時間後	17.2	16.5	18.3
1000時間後	18.1	18.0	19.8
2000時間後	19.3	19.1	21.3
3000時間後	19.9	19.4	23.4
3点曲げ強度			
保持温度(°C)	950	750	950
初期曲げ強度(MPa)	1020	990	880
劣化率(%)			
1000時間後	11.4	9.1	10.4
2000時間後	13.7	12.2	11.9

【0085】比較例1

4.5モル%スカンジア部分安定化ジルコニア粉末（第一稀元素化学社製：商品名「4.5S c SZ」）100質量部に対して、水70質量部、エチルアクリレートを主成分とする水溶性アクリレート共重合体からなるバインダー（日本触媒社製：商品名「AT-502」）を固形分換算で5質量部加え、ボールミルで20時間分散混合した後、得られたスラリーをスプレードライによって噴霧乾燥することにより、バインダー添加4.5モル%スカンジア部分安定化ジルコニア粉末（a）を得た。該粉末のシリカ含量は0.004質量%、酸化ナトリウム含量は0.001質量%であった。

【0086】上記で得た粉末（a）を使用し、ラバープレスにより1000kg/cm²の圧力で板状に成形した後、1400°Cで3時間焼成して、1辺が約50mmの正方形で、厚さ0.5mmの燃料電池用の4.5モル%スカンジア部分安定化ジルコニアシート（i）を得た。このシート焼結体の密度は理論密度の98.5%であった。このシートを用いて前記実施例1と同様にしてテストピースを作成し、導電率と3点曲げ強度の耐久安定性を求め、表2に示す結果を得た。

【0087】比較例2

4.5モル%スカンジア部分安定化ジルコニア粉末（第一稀元素化学社製：商品名「4.5S c SZ」）100質量部に、比表面積が17m²/gで、平均粒子径が0.35μmのアルミニウムマグネシウムスピネル（岩谷産業社製：商品名「SP-12」）を8.0質量部添加した以外は前記実施例1と同様にして、MgAl₂O₄ 50

が8質量%分散した4.5%スカンジア部分安定化ジルコニア粉末（A）を得た。該粉末のシリカ含量は0.003質量%、酸化ナトリウム含量は0.001質量%であった。

【0088】この粉末（A）100質量部に対し、水70質量部と、エチルアクリレートを主成分とする水溶性アクリレート共重合体からなるバインダー（日本触媒社製：商品名「AT-502」）を固形分換算で5質量部加え、ボールミルで20時間分散混合した後、得られたスラリーをスプレードライによって噴霧乾燥することにより、バインダー添加8.0質量%MgAl₂O₄分散4.5モル%スカンジア部分安定化ジルコニア粉末（b）を得た。

【0089】得られたジルコニア粉末（b）を用いて、ラバープレスにより1000kg/cm²の圧力で板状に成形した後、1400°Cで3時間焼成して、1辺が約50mmの正方形で、厚さ0.5mmの燃料電池用のMgAl₂O₄8.0質量%含有4.5モル%スカンジア部分安定化ジルコニアシート（ii）を得た。このシート焼結体の密度は理論密度の96.0%であった。このシートを用いて前記実施例1と同様にしてテストピースを作成し、導電率と3点曲げ強度の耐久安定性を求め、表2に示す結果を得た。

【0090】

【表2】

	比較例1	比較例2
スカンジウム含量(モル%)	4.5	4.5
添加酸化物	なし	MgAl ₂ O ₄
添加量(mass%)	0	8.0
シート番号	i	ii
組成(mass%)		
酸化マグネシウム	0.003	2.288
酸化ランタン	0	0
酸化アルミニウム	0.009	5.803
酸化チタン	0.002	0.002
酸化ケイ素	0.004	0.003
酸化ナトリウム	0.001	0.001
シート密度(対理論密度)	98.5	96.0
イオン導電率		
保持温度(°C)	950	950
初期導電率(S/cm)	0.095	0.064
劣化率(%)		
500時間後	25.3	27.2
1000時間後	28.2	31.8
2000時間後	31.6	34.0
3000時間後	33.4	35.9
3点曲げ強度		
保持温度(°C)	950	950
初期曲げ強度(MPa)	1010	910
劣化率(%)		
1000時間後	16.4	6.5
2000時間後	19.7	15.2

【0091】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、スカンジウム安定化ジルコニア電解質に特定の複合酸化物を含有させることによって、この種のジルコニア系セラミックスに欠けていた高温条件下でのイオン導電性の長期安定性を改善すると共に、強度持続性にも優れた燃料電池用のスカンジウム安定化ジルコニア電解質を提供し得ることになった。

【0092】そして、この燃料電池用スカンジウム安定化ジルコニア電解質は、その優れたイオン導電性と安定性、および強度持続性を活かし、燃料電池用の酸化物形固体電解質膜として有効に活用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 相川 規一

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 水谷 安伸

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株
式会社内

(72)発明者 鵜飼 健司

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株
式会社内

F ターム(参考) 4G048 AA03 AB02 AB05 AC06 AE05

5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 BB08 EE12 EE13 HH05